

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-186152**
(43)Date of publication of application : **04.07.2000**

(21)Application number : **10-365266** (71)Applicant : **DU PONT MITSUI
POLYCHEM CO LTD**
(22)Date of filing : **22.12.1998** (72)Inventor : **YAMAMOTO
YOSHIMASA
MURAKAMI
TOKUSHIGE**

(54) PATTERN-COLORING MATERIAL FOR THERMOPLASTIC RESIN AND MOLDED PRODUCT HAVING COLORED PATTERN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a pattern-coloring material for thermoplastic resins enabling the production of molded articles having good flow pattern appearances by the use of general molding machines in a wide temperature range and useful for various uses such as the housings of appliances, etc., by forming the melted homogeneous mixture of a polyimide, a coloring agent, etc., into granules.

SOLUTION: The pattern-coloring material comprises the granules of a homogeneous mixture comprising (A) 50-99 pts.wt. of a polyamide such as nylon 6, (B) 1-50 pts.wt. of an acrylic acid copolymer ionomer and (C) 0.1-20 pts.wt. (per 100 pts.wt. of the total amount of the components A and B) of a coloring material such as titanium dioxide. The component B includes the above copolymer wherein 20-80% of the carboxy groups of the copolymer are preferably neutralized with a metal ion such as zinc ion. The pattern-coloring material is obtained by melting and kneading the components A, B and C in an extruder, etc., and then forming the melt-kneaded product into the granules such as pellets having a size of about 1-5 mm.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-186152

(P2000-186152A)

(43)公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 08 J 3/12	CFG	C 08 J 3/12	CFG 4 F 0 7 0
3/20	CFG	3/20	CFG C 4 J 0 0 2
3/22	CFG	3/22	CFG
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	
5/00		5/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号 特願平10-365266

(22)出願日 平成10年12月22日(1998.12.22)

(71)出願人 000174862

三井・デュポンポリケミカル株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72)発明者 山本 芳正

千葉県袖ヶ浦市藏波台4-8-22

(72)発明者 村上 徳茂

千葉県木更津市八幡台7-13-1

(74)代理人 100067183

弁理士 鈴木 郁男

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂用模様着色材料及び着色模様を有する成形体

(57)【要約】

【課題】 流れ模様が発現する成形温度域を広げるとともに、一層良好な流れ模様を有する成形体が得られるような処方を提供すること。

【解決手段】 ポリアミド(A)50~99重量部、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体アイオノマー(B)1~50重量部及び着色剤(C)0.1~20重量部[(A)と(B)の合計量100重量部に対し]の均一混合物の粒状体からなる熱可塑性樹脂用模様着色材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド(A)50～99重量部、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体アイオノマー(B)1～50重量部及び着色剤(C)0.1～20重量部〔(A)と(B)の合計量100重量部に対し〕の均一混合物の粒状体からなる熱可塑性樹脂用模様着色材料。

【請求項2】 アイオノマーの模様着色に使用される請求項1記載の模様着色材料。

【請求項3】 熱可塑性樹脂100重量部に対して、請求項1記載の模様着色材料0.1～50重量部を配合し、溶融成形して得られた着色模様を有する成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂成形品にマーブル調のような模様着色を施すのに使用される模様着色材料、及び該模様着色材料によって着色された着色模様を有する成形体に関する。とりわけエチレン・(メタ)アクリル酸共重合体アイオノマーの模様着色に有用な着色材料に関する。

【0002】

【従来の技術】複数色の着色模様を有する熱可塑性樹脂成形体を得る方法は、種々知られている。このうち、混色成形機を使用する方法が知られているが、特殊な装置を使用するためコスト高となり、広く採用できる方法ではなかった。一方、着色原料を工夫することにより、汎用の成形機を使用して着色模様の成形体を得ることは可能であり、そのための提案もいくつかなされている。

【0003】例えば、木目、石目等の模様を有する熱可塑性樹脂成形体を得るために、成形時に少量のポリアミドと着色剤とからなるマスター・バッチを混合使用することが知られている。すなわち、特開昭54-154452号公報には、各種熱可塑性樹脂に0.1～1重量%の着色ポリアミドを混入させ、180～220°Cで成形することによって、着色模様を有する成形体が得られることが開示されている。また、WO97/37825号公報には、ナイロンと着色剤とからなるマスター・バッチを用いて、着色模様を有するアイオノマー成形体を製造する方法が開示されている。

【0004】しかしながら、着色模様を有するアイオノマー成形体を得ることを目的としてこのような先行技術を適用しても、外観良好な流れ模様の成形体を得ることが難しく、また流れ模様を発現する成形温度幅が狭いという欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況に鑑みなされたものであって、通常の成形機を使用して着色模様を有する熱可塑性樹脂成形体、とりわけ着色模様を有するアイオノマー成形体を製造する方法を提供するものであって、流れ模様が発現する成形温度域を

広げるとともに、一層良好な流れ模様を有する成形体が得られるような処方を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、ポリアミド(A)50～99重量部、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体アイオノマー(B)1～50重量部及び着色剤(C)0.1～20重量部〔(A)と(B)の合計量100重量部に対し〕の均一混合物の粒状体からなる熱可塑性樹脂用模様着色材料に関する。本発明はまた、このような模様着色材料を、熱可塑性樹脂、好ましくはアイオノマーに配合して、溶融成形して得られる着色模様を有する成形体に関する。

【0007】

【発明の実施の態様】本発明で使用されるポリアミド(A)としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6/66、ナイロン6/12、ナイロン6/66/12などを例示することができる。またシラーパ、ドロガミなどの商品名で知られている半芳香族非晶性ポリアミドなどであってもよい。これらは通常の成形グレード程度の分子量のものが使用できる。模様着色を行う熱可塑性樹脂の種類によつても異なるが、例えばアイオノマーの着色に使用する場合には、成形温度を考慮すると、あまり融点の高いポリアミドを使用することは好ましくなく、例えば融点が230°C以下、特に185～225°C程度のものか、あるいは非晶性のものを使用することが好ましい。

【0008】本発明において、上記ポリアミド(A)とともに使用されるアイオノマー(B)は、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体の少なくとも一部が金属イオンにより中和されたものであって、ベースポリマーとなるエチレン・(メタ)アクリル酸共重合体は、(メタ)アクリル酸含有量が好ましくは1～35重量%、とくに好ましくは5～20重量%の共重合体であり、エチレンと(メタ)アクリル酸の二元共重合体のみならず、任意に他の単量体が共重合された多元共重合体であつてもよい。ここにアクリル酸及び又はメタクリル酸含量が少な過ぎると、アイオノマーのポリアミド(A)に対する相溶性が充分でないため改良効果が小さい。

【0009】上記任意に共重合されていてもよい他の単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルのようなビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブロビル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸nブチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルなどの不飽和カルボン酸エステル、一酸化炭素、二酸化炭素などを例示することができる。これら他の単量体は、例えば0～30重量

%、好ましくは0～20重量%の範囲で共重合されていてよい。

【0010】アイオノマー（B）としては、上記共重合体のカルボキシル基の10～100%、好ましくは20～80%を、金属イオンで中和されたものを使用することができる。中和度があまりに低すぎるものを使用すると、ポリアミドとの相溶性が充分でないため改良効果が小さい。ここに金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムのようなアルカリ土類金属、亜鉛、銅、コバルト、ニッケル、クロム、鉛などの典型及び遷移金属などであり、とくにアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいは亜鉛を用いるのが好ましい。

【0011】模様着色材料に用いるアイオノマー（B）は、必ずしもこれに限定されないが、金属イオン種として亜鉛を含有するアイオノマーであることが特に好ましい。種々のアイオノマーの内でも亜鉛アイオノマーは吸湿性が少なく、着色模様の成形体を製造する際の発泡の問題を解消できる。また、亜鉛アイオノマーは、種々のアイオノマーの内でも、ポリアミドとの親和性に優れており、比較的均質な組織の模様着色材料を得ることができるという利点がある。

【0012】アイオノマーとしては、任意の分子量のものを使用することができるが、190°C、2160g荷重におけるメルトフローレートが、0.1～50g/10分、とくに0.1～20g/10分程度のものを使用するのが好ましい。

【0013】本発明の模様着色材料を構成する着色剤（C）は、顔料、染料、加飾剤などである。具体的には、酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、タルク、べんがら、硫酸バリウム、酸化鉄、群青、カーボンブラックなどの無機顔料、アゾ系、イソインドリノン系、アントラキノン系、ペリノン系、ペリレン系、キナクリドン系、フタロシアニン系、チオインジゴ系、ジオキサン系、複素環系などの有機顔料、アントラキノン系、複素環系、ペリノン系、チオインジゴ系などの染料、メタル粉、雲母、貝殻、螢光体などを例示することができる。

【0014】本発明における模様着色材料におけるポリアミド（A）とアイオノマー（B）の使用比率は、（A）及び（B）の合計100重量部を基準として、（A）が50～99重量部、好ましくは60～95重量部に対し、アイオノマー（B）が50～1重量部、好ましくは40～5重量部である。このようにアイオノマーを適量使用することにより、熱可塑性樹脂、とくにアイオノマーの着色に使用した場合に、外観良好な流れ模様が出やすく、また良好な流れ模様を得ることができ成形温度域を広げることができる。このような効果は、アイオノマーを使用することにより、熱可塑性樹脂との相溶性を変化させ、また着色材料の融解開始温度を低下さ

せると同時に粘度を向上させるというような溶融特性を変化させることによって達成されるものと考えられる。

【0015】本発明の模様着色材料においては、上記（A）と（B）の合計量100重量部当たり、着色剤（C）を0.1～20重量部、好ましくは0.5～15重量部配合して、押出機、バンパリーミキサー、ニーダーなどを用いて、溶融混練し、適當な形状及び大きさの粉粒体とされる。例えば、粒子形状がペレット状、チップ状、フレーク状、顆粒状、ビーズ状、パウダー状などの粉粒体とすることができます。これらの粉粒体の大きさとしては、平均粒径が、例えば0.01～10mm、好ましくは0.1～8mm、特に好ましくは1～5mm程度とすることができる。

【0016】かくして得られる模様着色材料は、各種熱可塑性樹脂成形体の模様形成に使用される。対象となる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリブロビレン、ポリ-4-メチル-1-ベンテン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体又はそのアイオノマー、オレフィン系熱可塑性エラストマーのようなオレフィン系共重合体、ポリスチレン、ゴム強化ポリスチレン、ABS樹脂のようなスチレン系共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアミド、エチレン・ビニルアルコール共重合体などを挙げることができる。これらの中では、（A）成分であるポリアミドの融点近傍で成形できるような重合体を使用することが望ましく、とくにエチレン・（メタ）アクリル酸共重合体アイオノマーに適用した場合に、外観良好な流れ模様を有する成形体を容易に得ることができる。かかるアイオノマーは、（B）成分のアイオノマーと同一のものでも異なるものであってもよく、その好適なものは、（B）成分として説明したのと同様である。

【0017】上記熱可塑性樹脂成形体の模様形成においては、熱可塑性樹脂100重量部当たり、模様着色材料を0.1～50重量部、とくに0.3～30重量部程度配合して成形するのが望ましい。模様着色材料の使用量が少な過ぎると、流れ模様がはっきり現れず、またその使用量が多過ぎると模様が不明瞭になり易い。

【0018】いずれにしても熱可塑性樹脂成形体の製造に当たっては、熱可塑性樹脂と模様着色材料とを、タンブラー、ヘンシェルミキサー等でドライブレンドしておき、汎用の各種成形機、例えば射出成形機、押出成形機、中空成形機などにより成形すればよい。尚、模様着色材料の調製において、あるいは熱可塑性樹脂成形体の製造に当たって、他の任意の添加剤を配合してよいことは言うまでもない。このような添加剤としては、例えば、酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帶電防止剤、滑剤、プロッキング防止剤、難燃剤、架橋剤、架橋助剤、発泡剤などを例示することができる。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、汎用の成形機を用いて、外観良好な流れ模様を有する成形体を、広い温度域で製造することが可能な模様着色材料を提供することができる。かかる模様着色材料を使用して製造される成形体は、意匠性に優れており、家庭電化製品、OA機器等のハウジング、建材、車両部品、日用品、玩具、雑貨、化粧品の容器やキャップなどの各種用途に適用することができます。

【0020】

【実施例】次に実施例、比較例により本発明を具体的に説明する。

【0021】実施例1

ナイロン6ベース着色マスター バッチ1 (HNM 9C 867、白色、(株)ヘキサケミカル製)とアイオノマー樹脂1 (ハイミラン 1706、亜鉛タイプ、三井・デュポンポリケミカル(株)製)を70:30の重量比で混合して2軸押出機 (PCM30、スクリュー径 30mm、L/D = 35、(株)池貝鉄工製)に供給し、バレル温度 240°C、スクリュー回転数 200 min⁻¹ の条件下に溶融混練してストランド形状に押出した後、冷却水槽を通してストランドカッターで直径約3 mm × 長さ約3 mmの円筒形ベレットに切断して、着色マスター バッチ2を製造した。得られた着色マスター バッチ2をアイオノマー樹脂2 (ハイミラン 1707、ナトリウムタイプ、三井・デュポンポリケミカル(株)製) 100重量部に対して3重量部添加して、インラインスクリュー式射出成形機 (IS-100E、スクリュー径 40mm、東芝機械(株)製)を用いて、成形温度 210°Cで縦150mm × 横80mm × 厚さ2mmの見本角板 (フィルムゲート)に成形した。得られた角板は透明な地肌に白色の流れ模様の発現した美しい外観を有していた。また、成形温度を210°Cから5°Cずつ増加又は減少させて成形を行い、良好な流れ模様の得られる成形温度域を調べたところ 190°C~215°Cであった。

【0022】比較例1

実施例1で用いたナイロン6ベース着色マスター バッチ*

* 1をアイオノマー樹脂1とメルトブレンドせず、そのままアイオノマー樹脂2 100重量部に対して3重量部添加して、実施例1と同様にインラインスクリュー式射出成形機で見本角板を成形した。成形温度が205°C未満の場合は、着色マスター バッチがほとんど溶融しないため、良好な流れ模様が得られなかった。また、成形温度が220°Cになると着色マスター バッチが完全に溶融てしまい、成形品は均一に白色の外観を呈していた。結果的に205°C~215°Cで流れ模様が発現したが、実施例1で得られた成形品に比べると透明部と着色部のコントラストがはっきりしすぎており、美麗さにおいてやや劣っていた。

【0023】実施例2

ナイロン6 (アミラン CM1007、低粘度銘柄、東レ(株)製)、アイオノマー樹脂1及び酸化チタンを80:20:10の重量比で混合して実施例1で用いた2軸押出機に供給し、バレル温度 240°C、スクリュー回転数 200 min⁻¹ の条件下に溶融混練して白色の着色マスター バッチ3を作成した。得られたマスター バッチ3をアイオノマー樹脂2 100重量部に対して3重量部添加して、実施例1と同様にインラインスクリュー式射出成形機を用いて、成形温度 210°Cで見本角板に成形した。得られた角板は透明な地肌に白色の流れ模様の発現した美しい外観を有していた。

【0024】実施例3

実施例2で用いた酸化チタンの代わりに銅フタロシアニン系顔料を用いて、実施例2と同様の方法で緑色の着色マスター バッチ4を作成し、同一条件で見本角板を成形した。得られた角板は透明な地肌に緑色の流れ模様の発現した美しい外観を有していた。

【0025】実施例4

アイオノマー樹脂2 100重量部に対して実施例2及び実施例3で得られた着色マスター バッチをそれぞれ2重量部添加して、実施例2と同様に見本角板を作成した。得られた角板は、透明な地肌に白色及び緑色の流れ模様が絡み合うように現れた、非常に美しい外観を有していた。

フロントページの続き

(S1) Int.CI.⁷
C08L 23/00
77/00
101/00
//(C08L 77/00
23:08)

識別記号

F I
C08L 23/00
77/00
101/00

マーク (参考)

F ターム(参考) 4F070 AA13 AA54 AC04 AC13 AC14
AC15 AC22 AC32 AC45 AC50
AE04 DA11 FA03 FB03
4J002 AA01Y BB03Y BB04Y BB06Y
BB08Y BB12Y BB17Y BB23X
BB232 BC03Y BD04Y BN15Y
CF00Y CL00Y CL01W CL011
CL03W CL031 CL05W CL051
DA036 DE106 DE116 DE136
DE236 DG046 DJ046 EE056
EQ016 EU026 EU056 EU066
EU236 FD096